BEITRÄGE

ZUR

Kenntniss der Alkylaniline

SOWIE ÜBER

EINWIRKUNG VON NATRIUM UND NATRIUM-PROPYLBROMID AUF p. BROM-DIMETHYLANILIN IN ÄTHERISCHER LÖSUNG.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

HANS HOWITZ

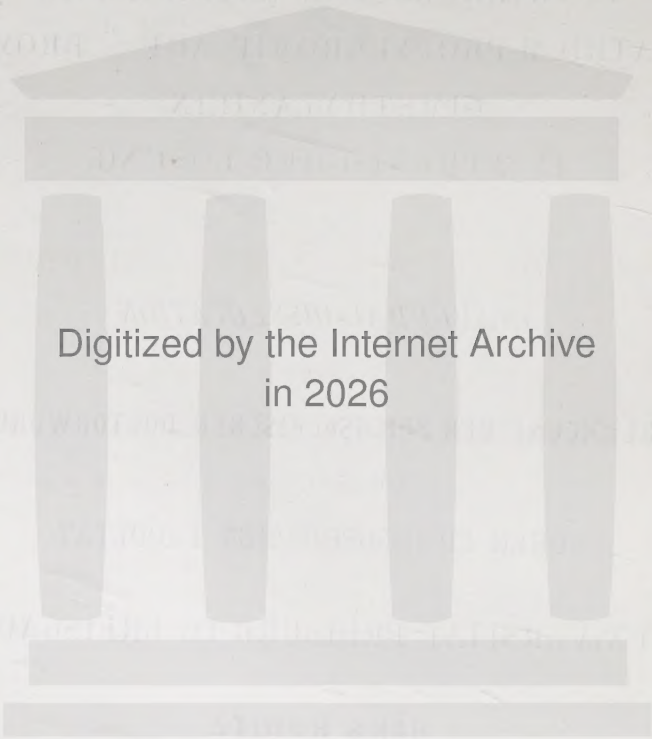
AUS

NÜRNBERG.

FREIBURG IN BADEN

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN

1884.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0146

Seinem theuren Onkel

Herrn Advokaten Moritz Wiggers

zu Rostock

in dankbarer Verehrung gewidmet

vom

Verfasser.

Bereits im Jahre 1881 hat Herr Prof. Dr. Ad. Claus im hiesigen Universitätslaboratorium durch P. Rautenberg (Berl. Ber. 14. 620) einige Arbeiten über das Verhalten quartärer Ammoniumhalogenüre, welche einen aromatischen Rest enthalten, zu Aetzalkalien ausführen lassen.

Rautenberg benützte zu seinen Versuchen die leicht darstellbaren Verbindungen des Dimethylanilins mit Methyl- und Aethyljodid; und es zeigte sich, dass diese Salze, welche in der Kälte durch verdünnte Kalilauge nicht verändert werden, bei längerem Kochen mit concentrirtem Kalihydrat Zersetzung in der Weise erleiden, dass das addirte Jodalkyl als Alkohol, unter gleichzeitiger Bildung von Jodkalium, abgeschieden und Dimethylanilin regenerirt wird.

Nach diesen Resultaten musste es sehr wünschenswerth erscheinen, noch andere derartige Verbindungen auf ihr Verhalten gegen Alkalien zu prüfen, um dadurch zu entscheiden, ob bei der stattfindenden Zerlegung **stets** das **zuletzt eingeführte Alkyl** oder **derjenige** Rest mit dem **grösseren** Kohlenstoffgehalte, in der Form von Alkohol, abgespalten wird.

Die Lösung dieser Frage erschien von grossem theoretischem Interesse, da sich durch dieselbe verschiedene wichtige Schlussfolgerungen ableiten lassen. Angenommen, es würde bei der genannten Reaktion immer das kohlenstoffreichere Alkyl abgetrennt, so ist

der Grund dafür doch entschieden nur darin zu suchen, dass eben gerade diese Gruppe mit einer geringeren Affinität, als eine kohlenstoffärmere, an den Stickstoff gebunden ist; und von dieser Voraussetzung ausgehend, darf man mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass in den von tertiären Basen mit Halogenalkylen gebildeten Additionsprodukten, in denen der Stickstoff fünfwerthig funktionirt, die einzelnen Alkylgruppen nicht gleiche, sondern je nach der Anzahl von Kohlenstoffatomen, die sie enthalten, verschieden grosse Theile der chemischen Gesammtenergie des Stickstoffatomes sättigen. Man kann demnach von fünf, dem Stickstoffatom unter allen Umständen innewohnenden, gleich grossen Valenzen überhaupt nicht sprechen und Verbindungen, wie Diäthylanilin-Jodmethyl und Methyläthylanilin-Jodäthyl können diesen Anschauungen zufolge unmöglich verschieden, müssen vielmehr vollkommen identisch sein, weil sie die gleichen Reste enthalten und die Reihenfolge, in der dieselben an den Stickstoff angelagert worden, ja keinen Einfluss auf die Valenzgrösse, mit der sie an letzteren gebunden sind, ausüben kann.

Der mir von Herrn Prof. Dr. Ad. Claus gestellten Aufgabe, diesen hochinteressanten Gegenstand experimentell zu verfolgen, habe ich mich mit Freuden unterzogen und es ist mir gelungen, meine Arbeiten mit dem gewünschten Erfolge glücklich zu Ende zu führen.

Darstellung von Methyläthylanilin.

Da bei meinen Untersuchungen voraussichtlich das Methyläthylanilin eine bedeutende Rolle spielen musste, schien es zunächst geboten, diesen Körper in grösserer Menge zu gewinnen und seine Eigenschaften genau festzustellen. Das Methyläthylanilin ist zuerst von A. W. Hofmann (Lieb. Ann. 74. p. 152) durch Addition von Jodmethyl mit Aethylanilin und nachheriger Zersetzung des Produktes durch verdünnte Alkalilauge erhalten worden, jedoch nur in so geringer Menge, dass weder der Siedepunkt bestimmt, noch eine Analyse davon ausgeführt werden konnte.

Ich wollte zur Darstellung dieses Körpers denselben Weg einschlagen und suchte deshalb in den Besitz einer grossen Menge von Aethylanilin zu gelangen. Zur Bereitung der Verbindung wendete ich das Verfahren A. W. Hofmann's (l. c. p. 128.) an, welches darauf beruht, dass Anilin sich mit Bromäthyl direkt zu bromwasserstoffsaurem Aethylanilin vereinigt. Allerdings können bei dieser Methode, je nach der Menge des vorhandenen Bromäthyls, auch bromwasserstoffsaures Anilin- resp. Diäthylanilin gebildet werden.

400 Gr. von ganz reinem, bei 183° C. fraktionirtem Anilin wurden mit der berechneten Menge Aethylbromid (ca. 530 Gr.) in einem Kolben gemischt, und der letztere, welcher mit einem aufrecht stehenden Kühler verbunden war, auf dem Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit fing rasch an zu kochen und blieb auch nach dem Entfernen der Flamme noch lange Zeit in freiwilligem Sieden. Allmählig begann die Ausscheidung von kleinen, weissen Krystallen und nach Verlauf von

etwa zwölf Stunden war die ganze Masse fest geworden. Ich löste dieselbe in Wasser auf und versetzte die Flüssigkeit so lange mit verdünnter Natronlauge, als noch eine Fällung stattfand. Das auf der Oberfläche abgeschiedene braune Oel, welches das Aethylanilin enthalten sollte, wurde im Scheidetrichter von der Lauge getrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über Aetzkali, in einem Kolben mit eingesetztem Thermometer der Destillation unterworfen. Das Thermometer stieg zuerst bis 183° C., dem Siedepunkt des Anilins, ging jedoch rasch höher bis 192° C., um alsdann langsam bis 200° C. zu steigen. Das zwischen den letztgenannten Temperaturen übergehende Oel wurde für sich aufgefangen. Es repräsentirte jedenfalls ein Gemenge von Aethylanilin mit noch unverändertem Anilin, welches durch fraktionirte Destillation nicht zu trennen ist.

Eine Reaktion auf Anilin mit alkoholischem Kali und Chloroform ergab Anwesenheit bedeutender Mengen desselben. Von der Voraussetzung ausgehend, dass Anilin als stärkere Base leichter von Salzsäure gelöst wird, als das Aethylanilin, versuchte ich die beiden Körper auf diese Weise zu trennen. Das Gemenge wurde in einem Scheidetrichter mit Salzsäure durchgeschüttelt und dieses Verfahren öfter wiederholt, doch erwies sich das Oel, selbst nachdem schon sehr grosse Mengen desselben in Lösung gegangen waren, immer noch stark anilinhaltig.

Diese in andern Fällen*) mit gutem Erfolg angewendete Methode erschien mir daher zur Erreichung meines Zweckes ungeeignet, und ich kam auf den Gedanken, auf das Gemenge nochmals Bromäthyl einwirken zu lassen, um das vorhandene Anilin ebenfalls in Aethyl-

*) Claus und Roques, Berl. Ber. 16. 909.

anilin zu verwandeln. Zu diesem Behufe mischte ich die Flüssigkeit von Neuem mit 200 Gr. Aethylbromid in einem Kolben und liess die Mischung ruhig stehen. Erwärmung vermied ich absichtlich, um eine gleichzeitige Bildung von bromwasserstoffsaurem Diäthylanilin zu verhindern. Nach mehreren Tagen hatten sich viele, zum Theil sehr schön ausgebildete tafelförmige Krystalle am Boden des Gefässes ausgeschieden. Nach dem Abgiessen der Mutterlauge wurden dieselben in Wasser aufgelöst und die so erhaltene Lösung mit Aether zur Entfernung des noch vorhandenen Bromaethyls ausgeschüttelt und im Scheidetrichter von der aetherischen Schicht abgetrennt. Auf Zusatz von verdünnter Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion, schied sich auf der Oberfläche ein braunrothes Oel ab, welches von der alkalischen Flüssigkeit getrennt, einige Male mit Wasser gewaschen, über Aetzkali getrocknet und destillirt wurde. Der grösste Theil ging bei 205—210° C. über, bestand also wohl aus einem Gemisch von Aethylanilin mit Diäthylanilin, da ersteres bei 204° C., letzteres bei 213° C. siedet. Anilin konnte mittelst der Carbylaminprobe **nicht mehr** nachgewiesen werden.

Ich stellte nun noch einen Versuch an, indem ich Anilin gleich direct mit einem grossen Ueberschuss von Bromäthyl zusammenbrachte. 100 Gr. reines, trockenes Anilin wurden in einem Kolben mit mehr als der doppelten Menge des theoretisch berechneten Aethylbromids gemischt und am Rückflusskühler auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt. Die nach etwa 24 Stunden ausgeschiedenen Krystalle unterwarf ich ganz der gleichen Behandlung, wie schon weiter oben beschrieben worden, erhielt jedoch auch diesmal als Reaktionsprodukt ein bei 207—209° C. siedendes Gemisch von Mono- und Diäthylanilin. Nach diesen Erfahrungen scheint es nicht leicht möglich, durch

Addition von Anilin mit Bromäthyl, Aethylanilin als einheitliches Produkt zu erhalten.

Ich hoffte, zur Darstellung von Methyläthylanilin doch das Gemenge von Aethylanilin mit Diäthylanilin verwenden zu können, da bei der Addition von Methyljodid, der Theorie nach, ersteres jodwasserstoffsaures Methyläthylanilin, letzteres das quartäre Diäthylanilin-Jodmethyl bildet, nach folgenden Gleichungen:

$$C_6H_5N\begin{cases}H\\C_2H_5\end{cases} + CH_3J = C_6H_5N\begin{cases}H\\C_2H_5\\CH_3\\J\end{cases}$$

$$C_6H_5N\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases} + CH_3J = C_6H_5N\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\CH_3\\J\end{cases};$$

Und da die letztere Verbindung bei Behandlung mit verdünnter Kalilauge, wie zu erwarten ist, nicht zersetzt, die erstere jedoch sehr leicht unter Freiwerden der Base zerlegt wird, so durfte man, wenn die Reaktion wirklich den oben angegebenen Verlauf nimmt, hoffen, auf diese Weise reines Methyläthylanilin zu gewinnen. Um den Versuch auszuführen, brachte ich 200 Gr. des Gemenges von Mono- und Diäthylanilin mit der auf die letztere Verbindung berechneten Menge Jodmethyl in eine mit Rückflusskühler verbundene Kochflasche. Schon nach sehr kurzer Zeit trat starke Erwärmung ein, die Flüssigkeit begann von selbst zu sieden und wurde bald zähflüssig: Nach Verlauf von etwa zwölf Stunden war bereits der ganze Kolbeninhalt zu einer festen, weissen Krystallmasse erstarrt. Dieselbe wurde in Wasser aufgelöst und die Lösung durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether von dem noch vorhandenen Jodmethyl befreit. Mit sehr verdünnter Natronlauge

bis zur alkalischen Reaktion versetzt, schied die wässerige Lösung auf der Oberfläche ein gelbes Oel aus, welches ich für die gewünschte Base ansah. Dasselbe wurde im Scheidetrichter von der wässerigen Flüssigkeit, die noch das Diäthylanilin-Jodmethyl enthielt, abgehoben und, nachdem es über Aetzkali getrocknet worden, destillirt. Es zeigte den Siedepunkt von 208—210° C. und mehrere davon ausgeführte Analysen ergaben für Methyläthylanilin **zu hohen** Kohlenstoffgehalt.

I.	II.
0,255 Gr. Substanz ergaben:	0,214 Gr. Substanz ergaben:
0,753 Gr. CO_2 = 80,53% C.	0,6313 Gr. CO_2 = 80,40% C.
0,228 Gr. H_2O = 9,94% H.	0,1957 Gr. H_2O = 10,16% H.

Für Methyläthylanilin

$$C_6H_5N\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\end{cases}$$

Berechnet:	Gefunden: I.	Gefunden: II.
C = 80,00 %	80,53 %	80,40 %
H = 9,63 %	9,94 %	10,16 %

Demnach konnte das erhaltene Produkt unmöglich reines Methyläthylanilin sein. Ich habe den eben beschriebenen Versuch noch einige Male wiederholt, aber stets dieselben Resultate bekommen.

Nach diesen Erfahrungen musste ich die Hoffnung aufgeben, aus dem Gemisch von Aethyl- mit Diäthylanilin die gewünschte Base zu gewinnen, und ich wählte mir nun als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Körpers das Mono-Methylanilin. Letzteres bezog ich von C. A. F. Kahlbaum in Berlin; es war aus reinem Methylacetanilin hergestellt und zeigte genau den richtigen Siedepunkt von 190—191° C.

Mischt man Methylanilin mit der berechneten Menge Bromäthyl (gl. Mol.), so erhält man eine klare Flüssigkeit, die man Tage lang sich selbst überlassen kann, ohne dass eine Veränderung eintritt. Erwärmt man aber einige Stunden auf dem Wasserbade, so wird die Mischung allmählig dickflüssig, und nach 24stündigem Stehen sind grosse Mengen von weissen Krystallen ausgeschieden; dieselben bestehen aus bromwasserstoffsaurem Methyläthylanilin. Löst man sie in Wasser auf und fällt, nach Entfernung des überschüssigen Bromäthyls durch Extrahiren mit Aether, mit verdünntem Kalihydrat, so wird ein gelbes Oel als Reaktionsprodukt erhalten, welches nach dem Reinigen und Trocknen über Aetzkali bei der Destillation den constanten Siedepunkt von 201° C. (uncorr.) zeigt. Die von demselben ausgeführten Elementaranalysen ergaben für die gewünschte Verbindung gut stimmende Zahlenwerthe.

0,3225 Gr. Substanz ergaben:
0,9435 Gr. CO_2 = 79,80 % C.
0,2740 Gr. H_2O = 9,44 % H.
0,3463 Gr. Substanz lieferten bei 20° C. und 745 mm 33,0 Ccm. N = 10,68 % N.

Für Methyläthylanilin

$C_6H_5N\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\end{cases}$

Berechnet:		Gefunden:
C =	80,00 %	79,80 %
H =	9,63 %	9,44 %
N =	10,37 %	10,68 %
	100,00 %	

Das auf diese Weise gewonnene Methyläthylanilin bildet eine hellgelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, etwas an Methylanilin erinnernden Geruch. Am Lichte färbt es sich nicht dunkel.

Die Addition von Methylanilin mit Bromäthyl geht also, da die beiden Verbindungen nur sehr langsam auf einander einwirken, ganz glatt vor sich und ich habe mir auf diese Weise sehr viel Methyläthylanilin dargestellt.

Nach den so gewonnenen Resultaten lag der Gedanke nahe, dass das aus dem Gemisch von Aethylanilin mit Diäthylanilin durch Behandlung mit Jodmethyl erhaltene Produkt vom Siedepunkt 208—210° C. aus einem Gemenge des bei 201° C. siedenden Methyläthylanilins und des bei 213° C. siedenden Diäthylanilins bestehen möchte. Um dies festzustellen, versuchte ich durch fraktionirte Fällung der salzsauren Lösung die Trennung der beiden Körper herbeizuführen: Ich löste einen Theil des Oels in der nöthigen Menge Salzsäure auf und setzte die zur Neutralisirung berechnete Menge Natronlauge in 4 Portionen zu. Die einzelnen Fällungen wurden gesondert abfiltrirt, getrocknet und destillirt. Die erste Fraktion siedete bei 203—204° C., die zweite bei 205—207° C., die dritte bei 207—209° C. und die letzte endlich bei 209—211° C. Es war demnach höchst wahrscheinlich, dass in der niedrigst siedenden Fraktion das Methyläthylanilin und in der höchstsiedenden hauptsächlich Diäthylanilin enthalten war, und die von beiden Portionen ausgeführten Analysen bestätigten diese Vermuthung.

Fr. I. 203—204° C.

0,2945 Gr. Substanz lieferten:
0,8660 Gr. CO_2 = 80,19 % C.
0,2600 Gr. H_2O = 9,80 % H.

Für Methyläthylanilin:

$$C_6H_5N\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\end{cases}$$

Berechnet:	Gefunden:
C = 80,00 %	80,19 %
H = 9,63 %	9,80 %

Fr. IV. 209—211° C.

0,3290 Gr. Substanz ergaben:
0,9745 Gr. CO_2 = 80,56 % C.
0,2925 Gr. H_2O = 9,94 % H.

Für Diäthylanilin:

$$C_6H_5N\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$$

Berechnet:	Gefunden:
C = 80,54 %	80,56 %
H = 10,07 %	9,94 %

Die Thatsache, dass man durch Addition des Gemisches von Mono- und Diäthylanilin mit Jodmethyl und nachheriger Zersetzung mit verdünnter Alkalilauge eine Mischung von Methyläthylanilin mit Diäthylanilin erhält, ist leicht dadurch zu erklären, dass bei der ziemlich heftigen Einwirkung des Jodmethyls auf die beiden genannten Verbindungen nicht nur jodwasserstoffsaures Methyläthylanilin entsteht, sondern dass nebenbei auch jodwasserstoffsaures Diäthylanilin sich bildet, welches durch die verdünnte Kalilösung ebenfalls zersetzt wird.

Methyläthylanilin-Jodmethyl.

Mischt man vollständig reines, trockenes Methyläthylanilin mit der berechneten Menge Jodmethyl (gl. Mol.), so erhält man eine klare, homogene Flüssigkeit, die sehr rasch unter Erwärmung zäh wird und nach etwa 10—12 Stunden zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Die Krystalle werden zerkleinert und zur Entfernung

des noch anhängenden Jodmethyls öfters mit Aether, in dem sie vollständig unlöslich sind, gewaschen und schliesslich zwischen Thonplatten getrocknet. Das Methyläthylanilin-Jodmethyl bildet, auf diese Weise gereinigt, ein fasst vollkommen weisses Krystallpulver, welches sich am Lichte nach und nach gelb bis braun färbt. Es ist in Wasser und Alkohol ausserordentlich leicht löslich und in Folge dessen aus diesen Lösungsmitteln kaum krystallisirt zu bekommen; in Aether ist es vollkommen unlöslich. Die absolut trockene Verbindung schmilzt bei 126° C.

Ein kleiner Theil derselben wurde einige Tage lang im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen, und davon eine vollständige Analyse ausgeführt, deren Resultat die Verbindung identificirte.

0,1938 Gr. Substanz gaben:
0,3065 Gr. CO_2 = 43,12 % C.
0,1026 Gr. H_2O = 5,88 % H.

0,2120 Gr. Substanz lieferten bei 14° C. und 743 mm 10,5 Ccm N = 5,62 % N.

0,1973 Gr. Substanz lieferten 0,1670 Gr. Ag J = 45,53 % J.

Für Methyläthylanilin-Jodmethyl:
$C_6H_5N(CH_3)(C_2H_5).CH_3J$

Berechnet:	Gefunden:
C = 43,32 %	43,12 %
H = 5,78 %	5,88 %
N = 5,05 %	5,62 %
J = 45,85 %	45,53 %
100,00 %	

Die wässerige Lösung dieses Salzes wird durch verdünnte Kalilauge gar nicht angegriffen, selbst nicht beim Kochen; nur wenn die Lauge allmählig konzentrirter wird, scheidet sich die Verbindung ölartig am

Boden des Gefässes aus. Es ist dies eine Eigenschaft, die fast allen quartären Ammoniumjodüren eigenthümlich ist. Um die Zersetzung, welche das Methyläthylanilin-Jodmethyl durch konzentrirte, kochende Kalilauge erleidet, zu verfolgen, brachte ich in einen Rundkolben etwa 50 Gr. des trockenen Salzes, füllte hierauf das Gefäss bis zur Hälfte mit ca. 75procentigem Kalihydrat an und erhitzte auf einem Drahtnetz am Rückflusskühler. Sowie die Flüssigkeit zu sieden anfing, begab sich das Salz geschmolzen auf die Oberfläche und schon nach einiger Zeit war eine Einwirkung des Aetzkalis zu bemerken. Ueber der geschmolzenen Verbindung entstand eine zweite und zwar hellere Oelschicht, welche offenbar aus der abgeschiedenen tertiären Base bestand. Nach etwa vier bis fünfstündigem Kochen schien die Reaktion beendet, denn es war **nur noch eine** helle, durchaus homogene Oelschicht vorhanden. Dieselbe wurde nach dem Erkalten im Scheidetrichter von der Lauge abgehoben, mit Wasser einige Male gewaschen und über Aetzkali getrocknet. Bei der Destillation in einem Kölbchen mit eingesetztem Thermometer zeigte die Base den constanten Siedepunkt 192—193° C. des Dimethylanilins und auch den charakteristischen Geruch des letzteren. Die Elementaranalyse lieferte ebenfalls gut stimmende Zahlen.

I.

0,2211 Gr. Substanz ergaben:
0,6424 Gr. CO_2 = 79,24 % C.
0,1838 Gr. H_2O = 9,23 % H.
0,2188 Gr. Substanz lieferten bei 16° C. und 754 mm 23 Ccm N = 12,10 % N.

II.

0,2665 Gr. Substanz lieferten bei 17° C. und 741 mm 27,75 Ccm N = 11,77 % N.

Für Dimethylanilin:

$$C_6H_5N\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$$

Berechnet:		Gefunden: I.	II.
C =	79,34 %	79,24 %	—
H =	9,09 %	9,23 %	—
N =	11,57 %	12,10 %	11,77 %
	100,00 %		

Um vollständig sicher zu sein, dass hier wirklich Dimethylanilin vorlag, versuchte ich das charakteristische Bromprodukt desselben herzustellen. Zu diesem Zwecke liess ich zu einem Theil der in Eisessig gelösten Base unter Abkühlen langsam die berechnete Menge Brom einfliessen. Die dadurch entstandene, dunkel gefärbte Flüssigkeit wurde nach dem Verdünnen mit Wasser mit verdünnter Natronlauge gefällt, wodurch graues, noch unreines p. Brom-Dimethylanilin sich ausschied. Aus Alkohol mehrfach umkrystallisirt bildete dasselbe die schönen, weissen, glänzenden Blättchen mit dem constanten Schmelzpunkt 55° C.

Das Methyläthylanilin-Jodmethyl hat demnach unter dem Einflusse des kochenden Aetzkalis genau dieselbe Spaltung in Dimethylanilin, Jodkalium und Aethylalkohol erfahren, wie dies von Claus und Rautenberg (Berl. Ber. 14. 620) für das Dimethylanilin-Jodäthyl unter den gleichen Umständen nachgewiesen worden ist, und aus diesem Grunde müssen die beiden Verbindungen identisch sein. Auch die Schmelzpunkte sind wohl als übereinstimmend anzusehen, da Rautenberg denselben bei 124° C. und ich bei 126° C. liegend gefunden haben. Nebenbei sei noch bemerkt, dass bei der eben beschriebenen Reaktion das Dimethylanilin in nahezu theorethischer Menge wieder gewonnen werden konnte.

Aus den angewendeten 50 Gr. der ursprünglichen Verbindung habe ich ca. 18 Gr. Dimethylanilin erhalten, während sich theorethisch ungefähr 21 Gr. berechnen.

Diäthylanilin-Jodmethyl.

Fügt man zu reinem, bei 213° C. destillirtem Diäthylanilin die berechnete Menge Jodmethyl (gl. Mol.), so mischen sich die beiden Körper zu einer homogenen Flüssigkeit, die nach Verlauf von einigen Tagen zäh wird und dann zu krystallisiren beginnt. Gewöhnlich ist nach ca. 4 Tagen die Vereinigung eine vollständige und die Bildung der Krystalle beendigt. Durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Entstehung der Verbindung bedeutend beschleunigt. Die Einwirkung des Jodmethyls auf das Diäthylanilin ist also weit weniger energisch, als auf das Methyläthylanilin. Die Krystalle von Diäthylanilin-Jodmethyl werden genau, wie dies beim vorigen Versuch beschrieben, durch Auswaschen mit Aether und Trocknen zwischen Thonplatten gereinigt. Die Verbindung bildet dann eine weisse krystallinische Masse, die in Wasser und Alkohol ausserordentlich löslich, in Aether dagegen vollkommen unlöslich ist. In völlig trockenem Zustande schmilzt das Salz bei 102° C. Die Elementaranalyse bestätigt die von der Theorie bedingte Zusammensetzung.

I.

0,3275 Gr. Substanz ergaben:
0,5420 Gr. CO_2 = 45,13 % C.
0,1850 Gr. H_2O = 6,27 % H.
0,3960 Gr. Substanz lieferten bei 22° C. und 743 mm
18,56 Ccm N = 5,17 % N.
0,2695 Gr. Substanz gaben:
0,2170 Gr. Ag J = 43,50 % J.

II.

0,3510 Gr. Substanz ergaben:
0,5820 Gr. CO_2 = 45,21 % C.

Für Diäthylanilin-Jodmethyl:
$C_6 H_5 N (C_2 H_5)_2 . CH_3 J$.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C =	45,36 %	45,13 %	45,21 %
H =	6,19 %	6,27 %	—
N =	4,81 %	5,17 %	—
J =	43,64 %	43,50 %	—
	100,00 %		

Das Verhalten gegen verdünnte Alkalien ist genau dasselbe, wie das des Methyläthylanilin-Jodmethyls. Kocht man die Verbindung mit konzentrirter Kalilauge am Rückflusskühler, so tritt allmählig Zersetzung ein, und man sieht auch in diesem Falle über dem geschmolzenen Salze eine helle Oelschicht entstehen. Die Reaktion ist jedoch erst nach 6—7stündigem Kochen vollständig beendet: Und demnach wird dieser Körper **viel schwieriger** zerlegt, als das Methyläthylanilin-Jodmethyl, **obgleich man das Umgekehrte erwarten sollte,** da die Bildung der letzteren Verbindung schon in der Kälte ungemein rascher erfolgt, als die der ersteren. Das nach Schluss der Reaktion erhaltene Oel war nach dem Abheben im Scheidetrichter und mehrmaligem Waschen mit Wasser der Destillation unterworfen worden. Es siedete zwischen 199° und 202° C., also entsprechend dem bei 201° C. liegenden Siedepunkt des Methyläthylanilins. Durch mehrere Analysen wurde es als solches constatirt.

I.

0,3065 Gr. Substanz ergaben:
0,8980 Gr. CO_2 = 79,90 % C.
0,2635 Gr. H_2O = 9,55 % H.

0,2853 Gr. Substanz lieferten bei 23° C. und 734 mm 28,0 Ccm N = 10,73 % N.

II.

0,2785 Gr. Substanz ergaben:
0,8180 Gr. CO_2 = 80,10 % C.
0,2423 Gr. H_2O = 9,66 % H.
0,3048 Gr. Substanz lieferten bei 20° C. und 735 mm 28,25 Ccm N = 10,30 % N.

Für Methyläthylanilin:

$$C_6H_5N\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\end{cases}$$

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C =	80,00 %	79,90 %	80,10 %
H =	9,63 %	9,55 %	9,66 %
N =	10,37 %	10,73 %	10,30 %
	100,00 %		

Bei letzterem Versuch war demnach die Spaltung des Diäthylanilin-Jodmethyls in Methyläthylanilin, Jodkalium und Aethylalkohol erfolgt. Letzterer konnte jedoch, seiner Flüchtigkeit wegen, in der alkalischen Flüssigkeit nicht mehr nachgewiesen werden.

50 gr. der ursprünglichen Verbindung lieferten 20 gr. Methyläthylanilin, also nahezu die theoretische Menge, welche ca. 24 Gr. beträgt.

Methyläthylanilin-Jodäthyl.

Dieses Salz bildet sich durch Vereinigung von Methyläthylanilin mit Jodaethyl nur äusserst langsam. Die Mischung der beiden Körper in den berechneten Verhältnissen verändert sich bei tagelangem Stehen in der Kälte nicht; erwärmt man jedoch mehrere Tage

auf dem Wasserbade, so beginnt am Boden des Gefässes eine zähflüssige Schicht zu entstehen, welche beim Erkalten langsam zu festen Krystallen erstarrt. Dieselben werden nach dem Abgiessen der Mutterlauge zerkleinert und nach wiederholter Behandlung mit Aether zwischen porösen Thonplatten getrocknet. Das auf diese Weise gereinigte Produkt zeigt in jeder Beziehung die gleichen Eigenschaften, wie das Diäthylanilin-Jodmethyl. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,3310 Gr. Substanz ergaben:
0,5490 Gr. CO_2 = 45,23 % C.
0,1850 Gr. H_2O = 6,21 % H.
0,4400 Gr. Substanz gaben bei 17° C. und 745 mm
20,5 Ccm N = 5,29 % N.
0,4008 Gr. Substanz lieferten:
0,3208 Gr. Ag J = 43,26 % J.

Für Methyläthylanilin-Jodäthyl:
$C_6H_5N(CH_3)(C_2H_5).C_2H_5J$

Berechnet:	Gefunden:
C = 45,36 %	45,23 %
H = 6,10 %	6,21 %
N = 4,81 %	5,29 %
J = 43,64 %	43,26 %
100,00 %	

Bei längerem Kochen mit konzentrirter Kalilauge zerfällt es analog der vorigen Verbindung, und man erhält als abgeschiedene, tertiäre Base gleichfalls das bei 201° C. siedende Methyläthylanilin.

Die von letzterem ausgeführten Elementaranalysen lieferten folgende Werthe:

I.

0,2680 Gr. Substanz ergaben:
0,7873 Gr. CO_2 = 80,12 % C.
0,2303 Gr. H_2O = 9,55 % H.

0,245 Gr. Substanz lieferten bei 17° C. und 742 mm 23,25 Ccm N = 10,78 % N.

II.

0,2305 Gr. Substanz gaben:
0,6755 Gr. CO_2 = 79,94 % C.
0,2005 Gr. H_2O = 9,66 % H.

Für Methyläthylanilin:

$$C_6H_5\begin{cases} CH_3 \\ C_2H_5 \end{cases}$$

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 80,00 %	80,12 %	79,94 %
H = 9,63 %	9,55 %	9,66 %
N = 10,37 %	10,78 %	
100,00 %		

Aus diesen Resultaten folgt entschieden, dass das Methyläthylanilin-Jodäthyl und das Diäthylanilin-Jodmethyl ein und dieselben Verbindungen sind, was auch noch aus dem genau übereinstimmenden Schmelzpunkt hervorgeht, welcher bei 102° C. liegt.

Es ist mir, der verhältnissmässig geringen Menge wegen, welche ich zur Verfügung hatte, diesmal nicht möglich gewesen, das Gewicht des gewonnenen Methyläthylanilins genau zu bestimmen, doch ist wohl nicht zu bezweifeln, dass auch bei diesem Versuch nahezu die quantitative Menge erhalten worden ist.

Als Endergebniss der hier beschriebenen Versuche ergiebt sich also die Thatsache, dass Additionsprodukte tertiärer aromatischer Basen mit Alkylhalogenüren, sofern sie **dieselben** Alkylgruppen enthalten, stets **identisch** sind und **die Reihenfolge,** in welcher die letzteren eingeführt worden, ohne Bedeutung ist;

ferner dass bei quartären Ammoniumhalogenüren die Zerlegung durch kochende, concentrirte Aetzalkalien immer in dem Sinne vor sich geht, dass **dasjenige** Alkyl mit dem **grösseren** Kohlenstoffgehalte, als das am lockersten am Stickstoff sitzende, in der Form von Alkohol abgespalten wird.

Die vor einiger Zeit auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus im hiesigen Laboratorium von A. Roques und A. Sternberg (Berl. Ber. 16. 909—917) ausgeführten Arbeiten über die Einwirkung von Natrium allein sowohl, als auch bei Gegenwart von Brom- oder Jodalkylen auf gebromte primäre und sekundäre aromatische Basen in absolut aetherischer Lösung haben zu dem überraschenden Resultate geführt, dass die entbromten Kohlenwasserstoffreste nicht, wie nach der Fittig'schen Reaction zu erwarten wäre, mit ihren frei gewordenen Valenzen zusammentreten, sondern dass stets der Wasserstoff der Amidogruppe lebhaft an der Reaction theilnimmt, indem er sofort an die Stelle des Hologens in den Benzolkern eintritt.

A. Roques (Diss. Freib. 1883) erhielt auf diese Weise aus p. Bromanilin unter dem Einfluss von Natrium allein gleiche Moleküle Azobenzol und Anilin, indem von vier Molekülen p. Bromanilin zwei ihren Amidwasserstoff abgaben, um selbst in Azobenzol überzugehen und die beiden andern Moleküle zu Anilin zu reduciren. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Propylbromid wurde aus dem p. Bromanilin das sekundäre Propylphenylamin erhalten; es war demnach ein Amidwasserstoff an Stelle des Broms in den Benzolkern gewandert, während das Propyl an den Stickstoff getreten ist.

Ganz analoge Resultate hatte Sternberg zu verzeichnen, welcher aus m. Brom p. Toluidin durch Einwirkung von Jodmethyl und Natrium in ziemlich verdünnter ätherischer Lösung als Hauptprodukt das sekundäre Methyl-p. Toluidin erhielt; ferner be-

kam er durch Einwirkung von Natrium und Jodmethyl auf das Acet-m. Brom p. Toluidid das Acetmethyl-p. Toluidid. Der Verlauf der Reaktion ist auch hierbei in der Weise erfolgt, dass der Amidwasserstoff in den Benzolkern und die Methylgruppe an dessen Stelle an den Stickstoff gewandert ist. —

Es musste nun interessiren, das Verhalten der bromirten, tertiären, aromatischen Basen gegen Natrium allein sowohl, als auch bei Anwesenheit von Halogenalkylen, kennen zu lernen, da in diesem Falle kein die Reaktion beeinflussender Amidwasserstoff vorhanden ist. Sternberg (Diss. Freib. 1883) hat in dieser Beziehung bereits mit dem Dimethyl-p.Bromanilin einige Versuche angestellt und gefunden, dass dasselbe beim Erhitzen mit Natrium in absolut ätherischer Lösung Zersetzung erleidet, indem der Aether sich dunkelbraun färbt und Bromnatrium ausgeschieden wird. Wenn man nach beendigter Reaction den Aether abdestillirt, so geht bei Behandlung mit Wasserdämpfen nun Dimethylanilin über, während ein brauner harziger Körper zurückbleibt. Es wird demnach ein Theil der ursprünglichen Verbindung zu Dimethylanilin reducirt und den hierzu nöthigen Wasserstoff muss, da jede andere Wasserstoffquelle ausgeschlossen ist, der übrige Theil des Bromdimethylanilins geliefert haben, der dabei in das harzige Produkt übergegangen ist. Auch die Umsetzung, welche das Dinethyl-p.Bromanilin unter dem Einflusse des Natriums bei Anwesenheit von Jodmethyl erleidet, ist von Sternberg (Diss. Freib. 1883) untersucht worden. In diesem speciellen Fall konnte, da nur Methylgruppen vorhanden waren, die Frage, ob das Brom **direkt** durch Methyl substituirt wird, nicht entschieden werden: Es wurde das tertiäre Dimethyl p. Toluidin erhalten. Doch ist damit noch nicht bewiesen, dass stets bei dieser Reaktion **direkte**

Ersetzung des Broms durch den Alkylrest stattfindet, denn es ist ja denkbar, dass bei Anwendung von Aethyl- resp. Propylbromid eine Methylgruppe in den Benzolkern und der Aethyl- resp. Propylrest an deren Stelle an den Stickstoff wandert.

Zum Nachweis der Stellung des eingeführten Alkylrestes war jedoch nun ein bequemes Mittel an die Hand gegeben durch die weiter oben eingehend beschriebenen Zersetzungen, welche die Additionsprodukte tertiärer aromatischer Basen mit Methyljodid unter dem Einflusse kochender Alkalien, erleiden. Und auf diese Weise schien es leicht möglich, aus der durch Behandlung von Bromdimethylanilin mit Natrium und Propylbromid gewonnenen neuen Base die Frage zu entscheiden, ob direkte Substitution des Broms im Benzolkern stattgefunden hat oder nicht.

Im Auftrage von Herrn Prof. Dr. Ad. Claus habe ich das Verhalten von Dimethyl-p. Bromanilin gegen **Natrium und Propylbromid**, sowie gegen **Natrium allein**, untersucht und theile im Nachfolgenden die erhaltenen Resultate mit.

Einwirkung von Natrium auf Dimethyl-p. Bromphenylamin in absolut ätherischer Lösung.

Das zu den folgenden Versuchen nothwendige Dimethyl-p. Bromphenylamin habe ich mir nach der von Weber (Berl. Br. 8, 715 und 10, 763) angegebenen Vorschrift dargestellt. 100 Gr. reines Dimethylanilin wurde in einem Kolben in der mehrfachen Menge Eisessig gelöst und in die Lösung unter fortwährendem Umschütteln und Abkühlen die berechnete Menge Brom, gleichfalls

mit Eisessig verdünnt, einfliessen lassen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde die Flüssigkeit mit Natronlauge gefällt und das hierbei entstandene graugefärbte Rohprodukt der Destillation mit Wasserdämpfen ausgesetzt. Die übergegangene, fast blendend weisse Masse habe ich noch einige Male aus starkem Alkohol umkrystallisirt und so das gewünschte Produkt vollkommen rein und vom richtigen Schmelzpunkt 55° C. gewonnen. Um es in vollständig trockenem Zustande zu erhalten, musste ich es mehrere Tage im Vacuum über Schwefelsäure stehen lassen. Zur Darstellung des absoluten Aethers kochte ich den käuflichen Aether mehrere Tage mit grossen Mengen Chlorcalcium am Rückflusskühler, destillirte ab und behandelte ihn noch einige Tage mit metallischem Natrium in der gleichen Weise. Vom Natrium abdestillirt, wurde er in einer gut schliessenden Flasche über blanken Natriumstücken aufbewahrt.

I. Versuch.

30 Gr. der reinen Bromverbindung wurden in der doppelten Gewichtsmenge absoluten Aethers gelöst und hierauf Natrium in feinen Scheiben eingetragen. In der Kälte konnte keine Einwirkung bemerkt werden, und erst beim Sieden der Flüssigkeit trat Dunkelfärbung des Aethers und Natriums ein. Alle zwei bis drei Stunden setzte ich frisches Natrium zu, bis dasselbe unverändert blieb, was nach ca. achtstündigem Erhitzen der Fall war. Die ätherische Lösung wurde nun abgegossen, der Rückstand im Kolben noch einige Male mit Aether ausgewaschen und von den vereinigten Flüssigkeiten der Aether im Wasserbade abdestillirt. Der hinterbliebene, ölige, dunkelgefärbte Rückstand lieferte mit Wasserdämpfen behandelt ein gelbes Oel, das sich sowohl durch seinen Geruch, als auch

durch den bei der Destillation in einem Kölbchen mit eingesetztem Thermometer sich ergebenden Siedepunkt von 190—192° C. als Dimethylanilin zu erkennen gab. Der im Kolben zurückgebliebene, mit Wasserdämpfen nicht übergehende Körper bestand aus einer harzigen braunen Schmiere. Sternberg (Dissertation Freiburg 1883) hatte bei seinen Versuchen die folgenden Gewichtsmengen gefunden: Aus 17½ Gr. Bromdimethylanilin erhielt er 7½ Gr. Dimethylanilin wieder, und da diesen, rund gerechnet, 12½ Gr. Brom-Dimethylanilin entsprechen, so müssen 5 Gr. des letzteren den zur Reduction nöthigen Wasserstoff unter Verharzung abgegeben haben, oder aus 4 Molekülen Brom-Dimethylanilin sind 3 Moleküle Dimethylanilin und 1 Molekül des Harzes enstanden. Abweichend von diesen Resultaten habe ich, bei soweit als möglich genauem Arbeiten, aus 30 Gr. Brom-Dimethylanilin ca. 10,5 Gr. Dimethylanilin regenerirt erhalten, welchen 13,8 Gr. der gebromten Base entsprechen. Demnach sind meiner Rechnung nach, aus 30 Gr. Brom-Dimethylanilin nahezu die Hälfte in Dimethylanilin zurückverwandelt worden, oder die Reaktion ist in der Weise erfolgt, dass von 4 Molekülen der angewendeten Verbindung 2 Moleküle in Dimethylanilin und 2 Moleküle in das harzige Produkt übergegangen sind.

II. Versuch.

Um zu sehen, ob auch in sehr verdünnter Flüssigkeit kein anderer Verlauf der Reaktion möglich sei, löste ich 10 Gr. Bromdimethylanilin in der fünffachen Menge absoluten Aethers auf und verfuhr im Wesentlichen wie beim vorigen Versuch. Es traten im Allgemeinen dieselben Erscheinungen auf, und nachdem die Einwirkung vorüber war, erhielt ich nach dem Abdestilliren des Aethers genau dieselben Produkte, nämlich

Dimethylanilin und die braune Schmiere. Die Mengenverhältnisse des regenerirten Dimethylanilin fand ich übereinstimmend mit Versuch I.; denn 10 Gr. des Brom-Dimethylanilins lieferten 3,5 Gr. Dimethylanilin und da diesen ca. 4,6 Gr. der gebromten Base entsprechen, so war also ebenfalls die Hälfte derselben in das Harz, die andere in die tertiäre Base übergegangen. Ich glaube durch diese Bestimmungen nachgewiesen zu haben, dass die bei der Einwirkung von Natrium auf Brom-Dimethylanilin stattfindende Reaction genau nach denselben Verhältnissen verläuft, wie die von Natrium auf p. Bromanilin, dass nämlich 4 Moleküle des angewendeten Bromprodukts 2 Moleküle Harz und 2 Moleküle Dimethylanilin liefern, wenn auch allerdings im letzteren Falle von einer Wanderung der Methylgruppen in den Benzolkern kaum die Rede sein kann. Wenn eine solche wirklich stattgefunden hätte, so müsste neben Dimethylanilin **Azo-Xylol** gebildet worden sein, ein Körper, der sich durch charakteristische, prägnante Eigenschaften auszeichnet und sich vollständig anders verhält. als die erhaltene, harzige Base. Die letztere repräsentirt jedenfalls ein unter Abgabe von Wasserstoff und Brom aus mehreren Molekülen Dimethyl-bromanilin entstandenes Condensationsprodukt. Das Harz ist leicht löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff etc., ohne jedoch aus diesen Lösungsmitteln in einem anderen Zustande erhalten zu werden; in Alkohol ist es nur wenig auflöslich und aus der ätherischen Lösung wird daher durch Versetzen mit Alkohol eine grünbraune Schmiere gefällt. In Säuren löst es sich verhältnissmässig leicht auf und wird durch Alkalien aus dieser Lösung im ursprünglichen Zustande wieder abgeschieden. Lässt man die Lösung in Salzsäure im Vacuum verdunsten, so erhält man die Base unverändert wieder. Alkalien sind auf die-

selbe ohne Einwirkung. Ich hoffte durch Fällen mit Platinchlorid ein analysirbares Platindoppelsalz gewinnen zu können, allein sowohl die ätherische, wie die salzsaure Lösung geben mit Platinchlorid unter Blaufärbung der Flüssigkeit grüne bis schmutziggraue Fällungen, die sich beim Stehen sehr rasch verändern; es scheint demnach durch das Platinchlorid eine Oxydation stattzufinden.

Kocht man die salzsaure Lösung des Harzes mit rauchender Salzsäure und Zinngranalien längere Zeit, so tritt Entfärbung ein und ich hoffte, auf diese Weise vielleicht ein Zinndoppelsalz der reducirten Base zu erhalten; allein die Flüssigkeit färbt sich nach dem Filtriren sehr rasch an der Luft blau bis braun, indem das ursprüngliche Product wieder entsteht. Fällt man jedoch die salzsaure, mit Zinn reducirte Lösung sehr rasch mit Natronlauge und setzt einen Ueberschuss davon zu, so dass sämmtliches Zinnoxydul gelöst wird, so bleibt ein voluminöser gelber Körper zurück, der jedenfalls aus einer Verbindung der reducirten Base mit Zinn besteht. Derselbe ist stark zinnhaltig, wie ich dies durch Verbrennen desselben am Platinspatel und Prüfung des Rückstandes vor dem Löthrohr nachgewiesen habe. Jedoch auch diese Verbindung färbt sich, wie es scheint unter Oxydation, an der Luft rasch dunkel, und sie war daher, ihrer relativ geringen Beständigkeit wegen, zu eingehenderen Untersuchungen ebenfalls nicht geeignet. Die ätherische Lösung des Harzes gibt mit ätherischer Zinnchlorürlösung versetzt, schmutzige, braune Fällungen. Auch durch Anwendung von Oxydationsmitteln, wie Kaliumpermanganat, Chromsäure und verdünnte Salpetersäure etc. konnte ich aus dem Harze keine irgendwie brauchbare Substanz gewinnen. Um nun doch einigermassen über die Zusammensetzung dieses räthselhaften Körpers Auf-

klärung zu verschaffen, entschloss ich mich von dem direkt erhaltenen Produkt eine Analyse zu machen. Zu diesem Zwecke liess ich von der ätherischen Lösung desselben in einem gewogenen Porzellanschiffchen verdunsten und führte von dem auf diese Weise erhaltenen Rückstande, nachdem er vollständig constantes Gewicht zeigte, eine Verbrennung und Stickstoffbestimmung aus. Ich habe dabei gefunden:

0,2887 Gr. Substanz gaben:
0,8465 Gr. $CO_2 = 79{,}96\ \%$ C
0,2020 Gr. $H_2O = 7{,}77\ \%$ H.
0,1450 Gr. Substanz, lieferten bei 16° C.
und 736 mm 15,50 Ccm N = 12,08 %
C = 79,96 % H = 7,77 % und N = 12,08 %.

Diese Zahlenwerthe stimmen merkwürdiger Weise sehr gut mit der Zusammensetzung des Azo-Xylols überein, da letzteres C = 80,06 %, H = 7,57 % und N = 12,37 % verlangt. Es geht deshalb aus diesen Resultaten hervor, dass die braune, harzartige Base, wie auch schon aus den Verhältnissen, unter denen die Reaktion von Natrium auf Bromdimethylanilin vor sich geht, erhellt, die empirische Zusammensetzung des Azo-Xylols besitzt, wenn auch die Analyse selbstverständlich keinerlei Aufschluss über die jedenfalls sehr komplicirte Konstitution der Base geben kann.

Einwirkung von Natrium und Propylbromid auf Dimethyl-p. Bromphenylamin in ätherischer Lösung.

Das bei den folgenden Versuchen benützte Brom-Dimethylanilin, sowie der absolute Aether sind genau, wie dies weiter oben beschrieben, dargestellt worden.

I. Versuch.

20 Gr. reines, trockenes Bromdimethylanilin habe ich in einem Kolben in der dreifachen Menge absoluten

Aethers gelöst, das Doppelte der berechneten molekularen Menge Propylbromid hinzugefügt und hierauf Natrium in feinen Schnitten eingetragen. Da in der Kälte keine Einwirkung zu beobachten war, erwärmte ich das Gemisch am aufrechtstehenden Kühler auf dem Wasserbade. Schon nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung von Bromnatrium, die Flüssigkeit blieb jedoch ganz hell. Von Zeit zu Zeit gab ich frisches Natrium und einige Tropfen Propylbromid zu, und setzte so das Erhitzen etwa 8 Stunden lang fort. Da massenhaft unverbrauchtes Natrium in dem Kolben sich befand, glaubte ich, dass die Reaktion ihren Abschluss erreicht hätte, und filtrirte nach dem Erkalten die ätherische Lösung ab. Den Rückstand im Gefäss wusch ich noch einige Male mit Aether nach und destillirte von den vereinigten Flüssigkeiten den Aether, das gebildete Hexan und noch unverändertes Propylbromid ab. Schon während des Destillirens färbte sich die im Kolben befindliche Flüssigkeit dunkel und nachdem aller Aether etc. übergegangen war, hinterblieb ein dunkelblau bis braun gefärbtes Oel, welches sowohl durch seine Farbe, als auch durch den Geruch auf die Anwesenheit grösserer Mengen von Bromdimethylanilin schliessen liess. Bei der Destillation mit Wasserdämpfen ging zuerst ein hellgelbes Oel über, das auf dem Wasser schwamm und im Geruch an Dimethylanilin erinnerte; im weiteren Verlauf stellte sich ein specifisch schwereres Oel ein, welches aus reinem, noch unzersetztem Bromdimethylanilin bestand. Das mit übergegangene Wasser, sowie auch der Kolbeninhalt war stark blau gefärbt: Eine Erscheinung, welche ich sehr häufig bei der Destillation Brom-Dimethylanilinhaltiger Substanzen beobachtet habe. Das überdestillirte Oel habe ich der geringen Menge und der grossen Schwierigkeit wegen, dasselbe wieder in absolut trockenem Zustande zu er-

halten, nicht weiter verarbeitet, sondern sofort eine grössere Menge Brom-Dimethylanilin zu einem neuen Versuch in Angriff genommen.

II. Versuch.

Nach den beim ersten Versuch gemachten Erfahrungen schien die Ermöglichung eines günstigen Resultates hauptsächlich dadurch bedingt zu werden, dass man in ziemlich **verdünnter** Lösung arbeitet, sehr häufig frisches Natrium einträgt und mehrere Tage lang am Rückflusskühler erwärmt. Ich hatte in Folge dessen in zwei Kolben je 30 Gr. Brom-Dimethylanilin, 100 Gr. Aether und die doppelte der berechneten Menge Brompropyl gebracht und mit Natrium am aufrechtstehenden Kühler gekocht. Fast alle Stunden trug ich in beide Portionen äusserst fein geschnittenes Natrium ein und fügte mitunter einige Tropfen Propylbromid hinzu. Das häufige Eintragen von metallischem Natrium ist deshalb nothwendig, weil das letztere sofort mit einer feinen, in Aether unlöslichen Schicht von Bromnatrium überzogen wird und sich dadurch der weiteren Einwirkung entzieht. Nachdem dieses Verfahren etwa 36 Stunden fortgesetzt und auch frisch hinzugefügtes Natrium keine Veränderung mehr erlitt, schien die Reaction beendigt, und ich goss die ätherische Lösung von dem Bromnatrium ab, wusch letzteres noch mehrmals mit Aether nach und vereinigte die ätherischen Flüssigkeiten. Der Aether, das gebildete Hexan und das noch vorhandene Propylbromid wurden abdestillirt, wobei ein fast farbloses Oel zurückblieb, welches sich als völlig bromfrei erwies.

Dasselbe unterwarf ich der Destillation mit Wasserdämpfen und erhielt dabei ein helles, durchaus homogenes Oel, welches auf dem Wasser sich ansammelte;

auch war von einer Blaufärbung des Destillats diesmal nichts zu bemerken. In dem Kolben hinterblieb eine sehr geringe Menge eines braunen Körpers, welcher jedenfalls durch die Einwirkung **von Natrium auf Brom-Dimethylanilin allein** entstanden war. Das Oel wurde dem Wasser durch Ausschütteln mit Aether entzogen und die so gewonnene Lösung im Scheidetrichter abgehoben und dann auf dem Wasserbade der Aether übergetrieben.

Das zurückgebliebene gelbe Oel unterwarf ich in einem kleinen Kolben mit eingesetztem Thermometer der Destillation: Der Quecksilberfaden stieg allmählig bis 192° C. und dann bis 228° C., blieb einige Zeit constant und ging zuletzt bis 235° C. Das zwischen den letztgenannten Temparaturen Uebergegangene wurde besonders aufgefangen und repräsentirte jedenfalls, wie schon durch den hohen Siedepunkt angedeutet war, die durch Propylirung entstandene neue Base. Das zuerst Ueberdestillirte bestand zum grossen Theil aus regenerirtem Dimethylanilin, und demnach lässt sich wohl auch bei grossem Ueberschuss von Propylbromid die Nebenreaktion von Natrium allein auf Brom-Dimethylanilin nicht völlig ausschliessen.

Das erhaltene neue Produkt vom Siedepunkt 228—235° C. musste zunächst analysirt werden, um zu constatiren, ob auch wirklich eine Propylirung stattgefunden hatte. Die davon ausgeführten Analysen gaben für die gewünschte Verbindung stimmende Zahlenwerthe.

I.

0,1493 Gr. Substanz ergaben:
0,4436 Gr. CO_2 = 81,05 % C.
0,1395 Gr. H_2O = 10,38 % H.
0,1378 Gr. Substanz lieferten bei 13° C.
und 739 mm. 10,50 Ccm N = 8,70% N.

II.

0,1446 Gr. Substanz ergaben:
0,4280 Gr. CO_2 = 80,70 % C.
0,1330 Gr. H_2O = 10,23 % H.

Für Dimethyl-Propylphenylamin:

$C_6H_4(C_3H_7)N(CH_3)_2$

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C =	80,98 %	81,05 %	80,70 %
H =	10,43 %	10,38 %	10,23 %
N =	8,59 %	8,70 %	—
	100,00 %		

Endlich war noch die wichtige Frage zu entscheiden, ob das Propyl an den Benzolkern oder an Stelle einer Methylgruppe an den Stickstoff getreten war, und ich schlug zum Stellungsnachweis den schon oben beschriebenen Weg ein. Denn es muss bei der Addition mit Jodmethyl und der darauffolgenden Zersetzung durch das Aetzkali, wenn das Propyl **am Stickstoff** angelagert ist, letzteres als Alkohol abgeschieden und Dimethyl-p. Toluidin erhalten werden, während im anderen Fall die ursprüngliche Verbindung wieder regenerirt werden muss. Um den Versuch auszuführen, fügte ich zu der zu untersuchenden Base die berechnete Menge Jodmethyl und es liess sich sofort eine Einwirkung beobachten. Die Mischung trübte sich und bereits nach einer Stunde hatte sich ein, in ganz kleinen Blättchen krystallisirendes Salz ausgeschieden. Dasselbe wurde nach dem Zerkleinern mehrfach mit Aether gewaschen und zwischen porösen Thonplatten und zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Verbindung sieht in reinem Zustande weiss aus und färbt sich am Lichte nur sehr wenig.

In Wasser und Alkohol löst sie sich sehr leicht, ist jedoch nicht zerfliesslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 168° C. Ich habe von dem Salze eine Verbrennung und eine Jodbestimmung ausgeführt.

0,1611 Gr. Substanz lieferten:
0,2771 Gr. CO_2 = 46,90 % C.
0,0917 Gr. H_2O = 6,32 % H.

0,1532 Gr. Substanz gaben:
0,1177 Gr. Ag. J = 41,49% J.

Für Dimethyl-Propylphenylamin-Jodmethyl:

$C_6H_4(C_3H_7)N(CH_3)_2.CH_3J$

Berechnet:	Gefunden:
C = 47,21 %	46,90 %
H = 6,55 %	6,32 %
J = 41,64 %	41,49 %

Das Salz brachte ich nebst sehr concentrirter ca. 80procentiger Kalilauge in ein mit Rückflusskühler verbundenes Rundkölbchen und fing an zu erhitzen. Sobald die Flüssigkeit in's Sieden gerieth, begab sich die Verbindung in geschmolzenem Zustande auf die Oberfläche und nach und nach trat Zersetzung ein. Nach etwa 8—10stündigem Kochen schien die Reaction ihren Abschluss erreicht zu haben, und ich entzog nun nach dem Erkalten der alkalischen Flüssigkeit die abgeschiedene Base durch Extrahiren mit Aether und Abtrennen der ätherischen Schicht im Scheidetrichter. Der Aether wurde abdestillirt und das hinterbliebene Oel in einem kleinen Kölbchen für sich der Destillation unterworfen.

Es zeigte genau denselben Siedepunkt von 228—235° C., wie die ursprüngliche Base und gab sich überhaupt als derselbe Körper zu erkennen. Ich habe noch eine Analyse davon ausgeführt.

0,1876 Gr. Substanz gaben:
0,5551 Gr. $C O_2 = 80{,}70$ % C.
0,1768 Gr. $H_2O = 10{,}47$ % H.
0,1278 Gr. Substanz lieferten bei 17° C.
und 730 mm 10,0 Ccm N = 8,71 % N.

Für Dimethyl-Propylphenylamin.

$$\left.\begin{matrix} C H_3 \\ C H_3 \\ C_3 H_7 C_6 H_4 \end{matrix}\right\} N.$$

Berechnet:		Gefunden:
C =	80,98 %	80,70 %
H =	10,43 %	10,47 %
N =	8,59 %	8,71 %
	100,00 %	

Es ist demnach durch diesen Versuch nachgewiesen, dass die Substitution des Broms im Benzolkern direkt durch das Propyl erfolgt ist.

Man darf nach diesen Resultaten wohl mit Sicherheit annehmen, dass bei Einwirkung von Natrium und Alkylhologenüren auf gebromte, tertiäre Basen in absolut ätherischer Lösung überhaupt **keine Wanderung** der am Stickstoff sitzenden Alkylreste, sondern stets **direkte Substitution des Halogens im Benzolkern durch** das in Reaction getretene Alkyl stattfindet.

Die grosse Reactionsfähigkeit, welche das Dimethylanilin gegenüber der directen Einwirkung des Broms zeigt, liess die Annahme gerechtfertigt erscheinen, dass auch andere tertiäre Basen, wie z. B. Diäthylanilin und Methyläthylanilin sich ähnlich verhalten würden. Aus diesem Grunde war es höchst wahrscheinlich, die Mono-Bromprodukte der beiden genannten Körper auf dieselbe Weise, wie das Bromdimethylanilin gewinnen zu können.

Diäthyl-Bromphenylamin.

Löst man reines Diäthylanilin in der vier- bis fünffachen Menge Eisessig auf und lässt in die so erhaltene klare Flüssigkeit, indem man für gute Abkühlung Sorge trägt, nach und nach durch einen Scheidetrichter die berechnete Menge Brom (1 Mol.) unter stetigem Umschütteln eintropfen, so tritt Bromirung unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure ein. Verdünnt man, nachdem alles Brom zugesetzt ist, die hellroth gefärbte Flüssigkeit mit viel Wasser und fällt mit Natronlauge, so wird ein schmutzig graues Oel niedergeschlagen, welches das rohe Mono-Brom-Diäthylanilin darstellt. Unterwirft man dasselbe der Destillation mit Wasserdämpfen, so geht, nachdem man das allenfalls noch unveränderte zuerst destillirende Diäthylanilin besonders aufgefangen hat, ein hellgelbes, schweres Oel über, welches sich am Boden der Vorlage ansammelt. Wird dasselbe von dem Wasser abgetrennt, und für sich in einem Kolben mit eingesetztem Thermometer destillirt, so geht es unzersetzt bei ca. 270° C. über.

Das auf diese Weise gewonnene, fast farblose, aromatisch riechende Oel erstarrt bei längerem Stehen an einem kühlen Orte oder rascher in einer Kältemischung zu einer festen Masse von büschelförmig gruppirten Krystallen. Die Krystalle schmelzen nach dem vollständigen Trocknen im Vaccuum über Schwefelsäure bei 31° C. Das Diäthyl-Bromphenylamin löst sich sehr leicht in Aether und Alkohol und krystallisirt aus letzterem, je nachdem die Ausscheidung rasch oder langsam erfolgt, in weissen Nadeln oder farblosen Prismen, welche den constanten Schmelzpunkt von 33° C. besitzen. Die Verbindung wurde durch die Analyse identificirt.

0,2510 Gr. Substanz ergaben:

0,4850 Gr. $C O_2 = 52{,}69$ % C.

0,1410 Gr. $H_2O = 6{,}24$ % H.

0,1937 gr. Substanz lieferten
bei 20° C. und 747 mm 11,00 Ccm N = 6,42% N.

0,1705 Gr. Substanz gaben:
0,1403 Gr. Ag. Br. = 35,01 % Br.

Für Diäthyl-Bromphenylamin:

$C_6 H_4 Br N (C_2 H_5)_2$

Berechnet:		Gefunden:
C =	52,63 %	52,69 %
H =	6,14 %	6,24 %
N =	6,14 %	6,42 %
Br =	35,09 %	35,01 %
	100,00 %	

Methyläthyl-Bromphenylamin.

Diesen Körper habe ich auf die nämliche Art, wie den vorigen durch langsames Eintragen von Brom in eine abgekühlte Lösung von Methyläthylanilin in Eisessig erhalten. Destillirt man das durch Fällen der mit Wasser verdünnten Eisessiglösung mit Natronlauge gewonnene, rohe Produkt mit Wasserdämpfen, so geht auch in diesem Falle ein hellgelbes, schweres Oel über, welches für sich destillirt den constanten Siedepunkt von 265° C. zeigt.

Das vollkommen klare Destillat besitzt einen nicht unangenehmen, aromatischen Geruch und wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht fest. In einer Kältemischung erstarrt es zu nadelförmigen Krystallen, die aber, sobald sie aus der Kältemischung entfernt werden, sofort wieder schmelzen. Am Lichte färbt sich das Brom-Methyläthylanilin allmählig dunkel. Die Elementaranalyse lieferte folgende Werthe:

I.

0,2390 Gr. Substanz ergaben:
0,4425 Gr. CO_2 = 50,49 % C.
0,1212 Gr. H_2O = 5,63 % H.

0,2306 Gr. Substanz gaben bei 20° C.
und 747 mm 13,75 Ccm N = 6,70 % N.

0,2163 Gr. Substanz lieferten:
0,1908 Gr. Ag. Br. = 37,53 % Br.

II.

0,2474 Gr. Substanz gaben:
0,4560 Gr. CO_2 = 50,27 % C.
0,1220 Gr. H_2O = 5,48 % H.

Für Methyläthyl-Bromphenylamin.
$C_6H_4BrN(CH_3)(C_2H_5)$.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C =	50,47 %	50,49 %	50,27 %
H =	5,61 %	5,63 %	5,48 %
N =	6,54 %	6,70 %	—
Br =	37,38 %	37,53 %	—
	100,00 %		

Vorstehende Untersuchungen sind im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. B. auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. ADOLF CLAUS ausgeführt worden.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. ADOLF CLAUS, sowie Herrn Prof. Dr. C. WILLGERODT für die mir bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung an dieser Stelle meinen innigsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Mai 1884.

Hans Howitz.